Quantitative Analyse des Silbernitrates.

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der philosophischen Fakultät Sektion II
der Ludwig Maximilian Universität in München,
vorgelegt am

von
Paul Thilo
aus St. Pölten.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern.

Die vorliegende Arbeit stellt ein Ergebnis meiner Studien an der Universität München dar, Sie wurde im Chemischen Laboratorium der bayerischen Akademie der Wissenschaften in München in der Zeit vom Februar 1925 bis Juli 1926 ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Otto Hönigschmid bin ich für die wertvollen Anregungen und hochherzige Förderung, welche ich von seiner Seite erfahren habe, zu besonderen Dank verpflichtet.

Ferner sei es mir gestattet, für das freundliche Interesse zu danken, welches Herr Geheimrat R. Willstätter und Herr Geheimrat H. Wieland meiner Arbeit immer entgegen brachten. Warm verbunden bleibe ich Herrn Privatdozent Dr E. Zintl für seine stets bereitwillige Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung 1

Die Bestimmungen des Verhältnisses $AgNO_3$: Ag 11

Reinigung der Reagenzien 14

Wage und Gewichte 16

Die Apparatur 18

Die Reduktion 24

Die Reinheit der gewogenen Substanzen 28

Der Vakuumapparat 30

Der Gang einer Vakuumanalyse 34

Die Resultate 40

Zusammenfassung 41

E i n l e i t u n g .

Von den physikalischen Eigenschaften der Atome ist die wichtigste ihre Masse, die jedoch nur relativ bestimmt werden kann, solange die absoluten Grössen der Atome nicht genügend bekannt sind. Die Analyse einer einfachen chemischen Verbindung gibt also zunächst das einfache Gewichtsverhältnis der darin enthaltenen Elemente, welches der Vergleichbarkeit halber auf eine gemeinsame Basis bezogen werden muss. Berzelius führte Sauerstoff = 100 ein. Die Zahlen für die anderen Elemente wurden dadurch jedoch ziemlich unhandlich und man bezog deshalb alle Atomgewichte auf Wasserstoff = 1. Doch auch diese Basis für die Atomgewichte erwies sich in der Folge als nicht sehr geeignet, da nur von den wenigsten Elementen Wasserstoffverbindungen existieren und ihr Verhältnis zu Wasserstoff nur indirekt bestimmt werden konnte.

Sauerstoff war die nächstliegende Möglichkeit einer direkten Beziehung aller Elemente auf ein einziges und so setzte man diesen aus dem annähernden Verhältnis H:O=1:16 gleich 16,000 wodurch die fundamentale Basis für alle Atomgewichte gelegt wurde.

Eine Atomgewichtsbestimmung, die auf der Analyse eines Oxydes basiert durch Bestimmung des Verhältnisses MeO : Me, könnte man eine ideale nennen, weil bei einer solchen Bestimmung nur die Atomgewichte des betreffenden Elementes und des Sauerstoffs als allgemeine Basis vorausgesetzt werden. Man bestimmt das Atomgewicht des betreffenden Elementes direkt bezogen auf Sauerstoff.

Da sich die Oxide aber infolge von Gas einschlüssen oder Zersetzlichkeit im Allgemeinen schwer wohl definiert

zur Wägung bringen lassen und dies eine der wichtigsten Voraussetzungen für genaue Bestimmung ist, suchte man anderen Verbindungen die geeigneter waren, eine sichere Beziehung zur fundamentalen Basis, wenn auch auf indirektem Wege, zu geben. Als sehr geeignet hiezu schienen die leicht in wohldefiniertem und reinem Zustand zu erhaltenen Halogenide. Durch Umsetzung derselben mit Silberjon zu Silberhalogenid und Bestimmung dieses Verhältnisses hat man eine Möglichkeit des Anschlusses an Sauerstoff, wenn das Verhältnis Ag:O sicher bekannt ist.

Die modernen Methoden der Atomgewichtschemie, wie sie von Th.W.Richards und seiner Schule ausgebildet wurden, gehen fast alle diesen Weg über die Reindarstellung der Halogenide, so dass also der weitaus grösste Teil aller Atomgewichte direkt auf Silber bezogen wird. Hierdurch kommt dem Silber als secundäre Basis eine besondere Bedeutung zu und von seinem Verhältnis zu Sauerstoff hängt somit die Grösse dieser wichtigen Naturkonstante fast aller Elemente ab.

Die Schwierigkeit einer solchen Bestimmung, die ja den höchsten Grad von Genauigkeit für sich in Anspruch nehmen muss liegt offen zu Tage, andererseits muss es als eine der vornehmsten Aufgaben der modernen Atomgewichtschemie betrachtet werden, das Verhältnis Ag:O auf das sicherste, genaueste zu fixieren, weil jede kleinste Unsicherheit dieser Grösse etwa 70% aller Atomgewichte fehlerhaft macht.

Der direkte Weg einer Analyse des Silberoxyds könnte auf den ersten Blick Erfolg versprechend erscheinen, aber abgesehen von der erwähnten fast unmöglichen Reindarstellung des Silberoxyds liegen hier auch die Zahlenverhältnisse rein arithmetisch so ungünstig - infolge des geringen Sauerstoffgehaltes des Oxyds - dass sich etwaige Fehler bei der Berechnung wesentlich vervielfachen und diese Methode daher durchaus nicht für die Bestimmung der fundamentalen Atomgewichts-

grösse geeignet erscheint . Es blieb also nichts anderes übrig, als einen Versuch zu machen, dem Ziel der Festlegung der „sekundären Basis" auf einem Umweg näher zu kommen . Zu diesem Zweck wurden die Umwandlungen der Alkalichlorate in Chloride benutzt und so erst einmal das Molekulargewicht der letzteren im Anschluss an O = 16.000 festgelegt, um alsdann ihr Verhältnis zu Silber bestimmen zu können. Aus $KClO_3$:KCl, KCl:Ag bezw. Ersetzung von Kalium durch Natrium und Silber und von Chlor durch Brom und Jod ergaben sich eine Reihe von Silberwerten.

Die Arbeiten auf diesem Gebiet beginnen schon in der Mitte des vorigen Jahrhunderts und knüpfen sich an die Namen Berzelius, Marignac und Stas. In einer grossen Folge von Untersuchungen bestimmen diese Forscher das Molekulargewicht der Alkalihalogenide aus den Chloraten und Bromaten und stellen ihr Verhältnis zu Silber fest.

Die wichtige Beziehung $AgClO_3$:AgCl wird zuerst im Jahre 1843 von Marignac durch fällen des im Vakuum getrockneten Silberchlorates mit Salzsäure untersucht. Stas wiederholte dasselbe Verfahren , dehnte es jedoch auch auf Silberbromat aus, dessen Reduktion er mit schwefliger Säure durchführte.

Diese drei Forscher, ermitteln auch die Beziehungen der Silberhalogenide zu Silber: indem Berzelius und Marignac eine gewogene Silbermenge in Salpetersäure auflösen und mit Salzsäure fällen und damit zu Werten kommen, die auf das Vakuum reduziert mit den modernen ziemlich übereinstimmen, während Stas eine gewogene Silbermenge im Chlorstrom direkt verbrennt, damit aber zweifellos zu wenig Silberchlorid findet. +)

Die Zahlen für das Atomgewicht von Silber die aus diesen Untersuchungen hervorgehen schwanken allerdings schon in der 2. Dezimale um mehr als 5 Einheiten, aber doch schien

---

+) Ouvre completes 1860

man der Präzision und Sorgfalt der Stas'schen Arbeiten mit dem meisten Vertrauen zu begegnen, so dass man seiner Analyson das grösste Gewicht beilegte und den „Stas'schen Silberwert" 107,93 für einwandfrei hielt, zumal auch zwei andere ausführliche Arbeiten von ihm[+] über die Synthese des Silbernitrates sich mit diesem Wert deckten. Stas wog „ganz sorgfältig gereinigtes Silber" aus, löste dies in destillierter Salpetersäure und stellte das Gewicht des getrockneten und geschmolzenen Silbernitrats fest: Durch sehr grosse Substanzmengen - er verwendete 77 - 405 g Silber! - glaubte er Wägefehler am besten kompensieren und vor allem die Wahrscheinlichkeit eines zufälligen Fehlers herabmindern zu können, ohne neue Fehlerquellen in seine Analysen hereinzubringen.

Wenn diese Untersuchungen jetzt mehr historisches als wirklich wissenschaftliches Interesse finden können, so muss man immerhin bewundern, dass trotz der beschränkten Hilfsmittel hauptsächlich durch Sauberkeit und möglichste Vermeidung von Fehlerquellen so viel erreicht werden ist. Diese Bestrebungen kommen in den Stas'schen Arbeiten besonders zum Ausdruck und liegt letzten Endes hierin der Grund dafür, dass sein Silberwert so lange Zeit für richtig gehalten wurde.

Es ist das bleibende Verdienst von Prof. A. Guye zum ersten Mal im Jahre 1905 [++] darauf hingewiesen zu haben, dass der Stas'sche Silberwert zu hoch sei. Durch Gasdichtemessungen von CO, CO_2, N_2, N_2O, NO und H_2 bestimmte er die Atomgewichte von C, N und H und berechnete aus den bekannten Verhältnissen von Silber zu Silber -nitrat, -azetat und -benzoat einen mittleren Wert für das Silber von 107,885, der also um 5 in 10.000 mit dem damals allgemein gültigen von 107,93 differierte.

+) Ouvres compl. I 346, 724

++) Arch. Sc. phys. nat. Genève t 20 p 371

Die schon früher von Dumas aufgestellte Behauptung, das Stas'sche Silber sei nicht genügend rein, wurde nun weitgehend untersucht, hauptsächlich von Richards u. Wells [+] und diese klassischen Untersuchungen ergaben auch ganz eindeutig, dass das Stas'sche Silber mindestens 0.01% Verunreinigungen enthalten hat. Die ausserordentlich exakten Bestimmungen der Okklusion von Salzen an Silberchlorid und die Einführung des Nephelometers durch Richards machten es sicher, dass Stas sehr wesentliche Fehler in seine Arbeit hereinbrachte, dadurch, dass er mit zu grossen Substanzmengen arbeitete und infolgedessen gezwungen war seine Metallchloride in sehr konzentrierter Lösung, ja manchmal sogar in festem Zustand, mit Silbernitrat reagieren zu lassen.

Nachdem also durch Richards sowohl als auch durch Guye das Vertrauen zu dem alten Silberwert ins Wanken gebracht worden war, begann man diesen mit modernen Methoden festzulegen. Wenn man jedoch die modernen Arbeiten auf diesem Gebiet übersieht staunt man über die relativ grossen Differenzen der gefundenen Atomgewichtswerte des Silbers und es schien bei der Wichtigkeit der Aufgabe die „sekundäre Basis" wirklich [illegible] festzulegen eine dringende Notwendigkeit den Gründen nachzuspüren, durch welche in vorliegenden Arbeiten Fehler entstanden sein könnten.

In jener berühmt gewordenen Silbernitratsynthese von [illegible] fanden diese beiden Forscher für das Atomgewicht von Silber 107,880 unter der Voraussetzung von N = 14,008 in einer Serie von 6 Analysen, deren ausgezeichnete Uebereinstimmung auf den ersten Blick überraschen musste.

Bevor wir jedoch hierauf näher eingehen, sollen zunächst die später erfolgten Arbeiten kurz besprochen werden, um zu zeigen wie grosse Schwankungen auch der „moderne" Wert von

+) Journal Americ. Chem. Soc. 27, 459
++) Journal Americ. Chem. Soc. 29, 802-826

Silber aufweist.

Im Jahre 1908 erschien eine Arbeit über die Analyse des Chlorammoniums von Richards, Köthner u. Tiede.+) Die Autoren fällen gewogenes Ammoniumchlorid mit Silberjon und bestimmen so das Verhältnis $NH_4Cl:Ag:AgCl$ um dann unter Voraussetzung von H=1,0076 und N=14.008 für Silber 107,881 zu finden. Auffallend ist einmal die Ellision von 6 der 15 ausgeführten Analysen und ferner der Umstand, dass die übrigen trotzdem noch sehr stark von einander differieren. Als Extremwerte für das Verhältnis von $AgCl:NH_4Cl$ werden 31,3198 u. 32,3245 angegeben also eine Divergenz von mehr als 1 in 10.000. Die Wägung des Ammonchlorids geschah im Vakuum, was uns der schwächste Punkt der Arbeit zu sein scheint und die verhältnismässig grossen Differenzen erklärt. Der Umstand, dass wir hier einer Anwendung der Wägung im Vakuum begegnen, gibt uns Veranlassung die Art derselben näher zu beleuchten.

Im „bottling apparatus" wurde das Schiffchen mit Ammonchlorid und das Wägeglas „auf das Höchste zu erreichende Vakuum" ausgepumpt und mittels eines Magneten dann der Stopfen auf das Wägeglas geschoben, der mit von B. Brenner stammenden Fett etwas eingeschmiert war. Nach der Wägung erfolgte die Oeffnung und das Auflösen des Ammonchlorids. Reinigen und Trocknen des Schiffchens und abermaliges Evakuieren und Zurückwägen. Aus der Gewichtsdifferenz der beiden Wägungen wurde dann das Gewicht des Ammonchlorides bestimmt. Nach den in vorliegender Arbeit gemachten Erfahrungen steht es ausser Zweifel, dass das Fett während des Evakuierens im Gewicht abgenommen hat und wieweit dann eine scheinbare Zunahme des Gewichtes des Ammonchlorides durch die Gewichtsabnahme des Wägeglases vorgetäuscht worden ist, bleibe dahingestellt.

Noch schwerer wiegend für die schlechte Uebereinstimmung der Resultate scheint uns der Umstand zu sein, dass -

+) Zeitschr. f. anorg. Chem. 61 320-37

die Autoren erwähnen nichts von einer Volumbestimmung der Wägegläser - die eventuell vorhandene Differenz im Volumen des Wägeglases und Gegengewichtes und die damit verbundene verschiedene Aenderung des Auftriebes, die schon bei ganz geringen Luftdichtenänderungen erheblich ist, gar nicht beachtet wurde: Wenn man voraussetzt, dass die Volumdifferenz der beiden Wägegläser nur 1 ccm betragen habe, was sehr leicht möglich ist, so beträgt der Wägefehler bei einer Luftdichtenänderung von nur ½ % schon 0,04 mg. Die Nichtbeachtung dieser Fehlerquelle macht eine Angabe der Gewichte auf 0,01 mg folgerichtig ganz illusorisch.

Weiter erschien 1909 eine Arbeit von Baxter u. Tilley *) die das Atomgewicht für Silber aus der Analyse J_2O_5 und dem Verhältnis Ag:J berechnet. Mathematisch sind die Bedingungen ja sehr günstig aus

$$\frac{5\,O}{2\,J} \cdot \frac{2\,J}{2\,Ag} = \frac{5\,O}{2\,Ag}$$

das Verhältnis von Sauerstoff zu Silber zu ermitteln. Von diesen Untersuchungen liegen 2 Serien von Analysen vor, eine vorläufige mit dem enorm niedrigen Wert von 107,850 für Silber und eine endgültige mit dem Silberwert 107,864, der auch sicher wesentlich unter dem wahren liegt.

Die folgenden Arbeiten ziehen den Kreis der möglichen Grössen für das Atomgewicht von Silber schon wesentlich enger - die Zahlen bewegen sich von 107,871 bis 107,880 -, ohne dass man eine bestimmte herausgreifen könnte, welcher man vor allen anderen den Vorzug geben möchte :

Richards u. Willard **) ermittelte zuerst sehr genau das Verhältnis LiCl: Ag und LiCl:AgCl und schliesslich $LiClO_4$: LiCl dadurch, dass sie LiCl mit Perchlorsäure eindampfen, im Luftstrom trocknen, schliesslich schmelzen und wiegen. Hier

*) Journal Americ.Chem.Soc.31,201
**)Zeitschrift f.anorg.Chemie 66,229

liess sich scheinbar eine teilweise Zersetzung des Lithiumperchlorates nicht vermeiden. Sie wurde nach jeder Wägung des Perchlorats nephelometrisch gemessen und dafür eine Korrektur im Gewicht angebracht, die bis zu 0.78 mg betrug. Aus den Analysen ergibt sich der verhältnismässig niedrige Wert von 107,871 für Silber. Die Autoren geben selbst an, dass die Ursache für die Tiefe der Zahl wahrscheinlich in einem „geringen" Wassergehalt des Lithiumperchlorates zu suchen ist. Sie bestimmen daher in einer späteren Untersuchung*) den Wassergehalt des Lithiumperchlorates, indem sie es bei etwa 400 Grad zersetzen und das Wasser in einem Phosphorpentoxydrohr zur Wägung bringen, erwähnen aber zum Schluss, dass das Verhältnis $LiClO_4$:LiCl noch genauer bestimmt werden müsse.

Stähler u. F. Meyer bestimmen**) das Verhältnis von $KClO_3$: KCl:Ag und finden für Silber in einer grösseren Reihe von Analysen den Wert 107,880. Aus einer neuen Untersuchung, die im Laboratorium Hönigschmid momentan abgeschlossen werden konnte und jetzt publiziert wird, geht hervor, dass die Zahlen für KCl:Ag andere sein müssen als die von Stähler gefunden. Angesichts der bevorstehenden Publikation begnügen wir uns mit dieser Feststellung, da es uns nur darauf ankommt zu zeigen, wie wenig festgelegt das Atomgewicht von Silber erscheint. Das erhellt auch daraus, dass namhafte Grössen auf diesem Gebiet in ihren Ansichten über die Höhe des Atomgewichtes von Silber sehr verschiedener Meinung sind.

Ph. A. Guye tritt für den niedrigen Wert ein, also 107,870***) und zwar deshalb weil die auf physikochemischen Wegen erhaltenen Atomgewichtswerte für die Halogene im allgemeinen höher liegen als die gravimetrisch ermittelten, wenn man für die letzteren den Wert für Silber mit 107,880 voraussetzt. Da nur

---

*) Journ. Americ. Soc. 36, 819
**) Zeitschr. f. anorg. Chemie 71, 378
***) Journal d. Chim. Physique T 15

diese Differenz bei allen Halogenen in derselben Richtung und Grössenordnung liegt, glaubte Guye die Diskrepanz mit Verunreinigungen des zu den gravimetrischen Bestimmungen verwendeten Silbers erklären zu können. Er untersuchte deshalb[+] reines geschmolzenes Silber mit dem Resultat, dass dieses, auch wenn es in einer Wasserstoffatmosphäre geschmolzen ist, noch bis zu 0,0034% Kohlenoxyd und 0.0008% Wasser enthielt und dass es beim Wägen an der Luft noch 0,02 mg pro 1 gr Silber (!!) Gase adsorbiere.

Diese Einwände wurden von mehreren Forschern beweiskräftig widerlegt. So zeigten 1922 sowohl Baxter u. Parson in 2 sorgfältigen Untersuchungen,[++] in denen die vom Silber adsorbierten Gasmengen direkt gemessen wurden, dass diese das Atomgewicht des Silbers allerhöchstens um 0.002 Einheiten ändern können.

Auch Königschmid u. Zintl[+++] fanden, dass die Gesamtverunreinigungen ihres Atomgewichtssilbers 0.00008% nicht übersteigen können.

Obwohl damit die absolute Reinheit des „Atomgewichtssilbers" bewiesen scheint, schenkten wir diesen Fragen vornehmlich der Gasadsorption in vorliegender Arbeit besondere Beachtung.

Es scheint die Ursache dieser Divergenz zwischen physikochemischen und rein chemischen Messungen vielmehr daran zu liegen, dass eben die Kompressibilität des Sauerstoffs nicht genügend einwandfrei und sicher bestimmt ist und mithin den ersteren wie auch die andauernden bedeutenden Korrekturen zeigen, die an den densimetrisch ermittelten Atomgewichten angebracht werden - vorläufig weniger Vertrauen entgegengebracht werden kann.

In dieser Meinung wird man noch dadurch bestärkt, dass sich die physikochemischen Werte den rein chemisch festgelegten erheblich nähern durch eine vollständige Neuberechnung

+) Guye u. Germann Journal chim.phys.14,204
++) Amer. Soc. 44, 577
+++) Annal.433,201 u. anorg.Chemie 136, 223

aller Gasdichtemessungen unter Verwendung der neusten Werte für normale Schwerkraft, Vakuumreduktion, Kolbenkontraktion und Konpressibilität wie sie 1923 von Moles durchgeführt wurde.[+)] Bezüglich des Atomgewichtes von Chlor stützt sich Moles auf Dichtemessungen von Chlorwasserstoff von Gray u. Burt, eine Synthese von Nitrosylchlorid von Wourtzel und eine Synthese von Chlorwasserstoff von Noyes u. Weber; damit errechnet er in sehr guter Uebereinstimmung einen Wert von 35,458 für Chlor, der einem Silberwert von 107,882 entspricht. Die Berechnung des Atomgewichtes von Brom gründet sich auf Synthesen des Bromwasserstoff von Weber und Dichtemessungen des Bromwasserstoff von Moles, Reimann u. Murray, die einen Mittelwert für Brom von 79.918 ergeben. Errechnet man daraus den zugehörigen Silberwert aus dem Verhältnis Br:Ag wie es von Hönigschmid u. Zintl[++)] bestimmt wurde, so findet man ebenso wie auf Grund der Chlormessungen Silber = 107,882 .

Diese Werte stimmen gut überein mit einer Arbeit von Zintl u. Meuwsen[+++)] die aus den Verhältnissen $NaNO_3$:NaCl:AgCl für Silber 107,880 finden, wenn Stickstoff = 14,008 ist.

Umso überraschender ist es, wenn Th.W.Richards[++++)] wieder für den tiefen Silberwert (107,872) auf Grund seiner Lithium - perchloratarbeit eintritt, womit er offenbar seiner Silbernitratsynthese, die eine so gute Uebereinstimmung der Analysen ergab, wesentlich weniger Wert beilegt.

Aus den vorliegenden Untersuchungen ergeben sich 2 scheinbar gleichberechtigte Werte für das Atomgewicht von Silber - 107,880 u. 107,872 - so dass die Unsicherheit dieser Zahl 1 : 10.000 beträgt. Die Basis ist also mit geringer Sicherheit bestimmt als das Atomgewicht der meisten anderen Elemente, ein Resultat mit dem sich die moderne Atomgewichtschemie nicht zufrieden geben kann: Daraus ergeben sich die Bestrebungen neues Material zur Klärung dieser Frage zu schaffen.

+) Ph.Chem.115/61 u.117/157 (1925)
++) Annal. 433, 201
+++) Zeitschr.f.anorg.Chem. 136, 223
++++) Chemical Revewies I 17

Die Bestimmungen des Verhältnisses

$AgNO_3 : Ag$.

Ueber die Stas'sche Silbernitratsynthese und die Gründe der hieraus resultierenden zu hohen Zahl (107,93) ist schon oben gesprochen worden.

Aus dem Jahre 1896 wäre ihrer Methodik halber noch eine Arbeit von Hardin zu erwähnen[+], der reines Silber in Salpetersäure auflöst, zur Trockene eindampft, und das Silbernitrat geschmolzen zur Wägung bringt. Dieses wird nach dem Auflösen in Wasser in Kaliumcyanid elektrolysiert, an einer Platinelektrode abgeschieden und zur Wägung gebracht. Hardin fand so in einer Serie von 10 Analysen für das Verhältnis von $Ag:AgNO_3$ 1,57484 .

Die wichtigste und bedeutendste moderne Bestimmung von $AgNO_3:Ag$ ist jedenfalls die Silbernitratsynthese von Th. W. Richards u. Forbes.[++] Die beiden Forscher lösten reinstes gewogenes Silber in einem Quarzkolben mit reinster Salpetersäure auf, trockneten das entstandene Silbernitrat sehr vorsichtig in einem Luftstrom durch Erhitzen mit einem elektrischen Ofen und brachten es schliesslich geschmolzen zur Wägung.

Die grösste Schwierigkeit bereitete die vollständige Entwässerung des geschmolzenen Silbernitrates-denn es handelte sich hier um die Befreiung einer festen Salzkruste von Wasser-und die Autoren verwandten auch die meiste Zeit und Mühe darauf, die Grösse dieser Fehlerquelle zu ermitteln. Zu diesem Zweck zersetzten sie 50 g Silbernitrat, das in ähnlicher Weise wie die Analysensubstanz getrocknet und geschmolzen war, durch Erhitzen auf 490°, reduzierten die entstehenden nitrosen Dämpfe durch Kupferspiralen und leiteten dann die Gase durch

+) Journ. Amer. Chem. Soc. 18, 995
++) Publ. Carnegie Inst. 69 47

ein gewogenes Rohr mit Phosphorpentoxyd,um aus dessen Ge - wichtszunahme den Wassergehalt des Silbernitrats zu ermitteln. Eine Menge von weniger als 0,2 mg Wasserstoff in den 300 g Kupferpulver hätte genügt um 1 mg Wasser vorzutäuschen und da der Wasserstoff im Kupfer eben nicht mit Sicherheit vermieden werden kann -ein Leerversuch zeigte,dass 62% des gefundenen Wassers aus dem Kupfer stammte - wird die Sicherheit und Verlässlichkeit einer solchen Bestimmung natürlich wesentlich beeinträchtigt.

Zur Erbringung des Beweises,dass beim Eindampfen der Silbernitratlösung nichts verspritzte oder vom Luftstrom fortgerissen wird,werden 2 Analysen angeführt, bei denen das Silbernitrat 3 mal aufgelöst und wieder eingedampft wurde:

Gew.d.einmal eingedampften $AgNO_3$	Gew.d.zweimal eingedampften $AgNO_3$	Gew.d.dreimal eingedampften $AgNO_3$	Gesamt Aenderung
10,68933	10,68928	10,68920	- 0,13 mg
14,20114	14,20122	14,20127	+ 0,13 mg

Die 1. Bestimmung ergibt eine ständige Abnahme und die 2. eine ständige Zunahme; beide Analysen zeigen also Differenzen (0,13 mg) die weit grösser sind als die angegebenen Wägefehler. Daraus,dass die Gewichtsschwankungen bei den 2 einzigen Bestimmungen,die gemacht wurden grade im entgegengesetztem Sinn liegen,den Schluss zu ziehen,es sei kein Silbernitrat mit fortgerissen worden,scheint nicht nur gewagt,sondern vielmehr scheint aus diesen Zahlen hervorzugehen,dass das Silbernitrat wohl kaum zur Gewichtskonstanz gebracht werden konnte und damit eine der ersten Forderungen für den Nachweis der Einheitlichkeit der Analysensubstanz nicht erfüllt wurde.

Weiterhin glauben wir es als eine folgenschwere Unstimmigkeit bewerten zu müssen,wenn Richards bei den zur Anwen-

dung gekommenen Vakuumkorrekturen für Silber und Silbernitrat die jeweilige Aenderung der Luftdichte unberücksichtigt lässt. Bei der Empfindlichkeit der Analyse - die darin zum Ausdruck kommt, dass schon eine Differenz von 0,02 mg im Silbergewicht bei den zur Verwendung gekommenen Substanzmengen bereits eine Einheit in der 3. Dezimale des Silberwertes ausmacht -kann durch die normalen Aenderungen der Luftdichte das Endresultat doch sehr wesentlich beeinflusst werden wie folgende Rechnung zeigt.

Für die Luftdichten wurden bei der Berechnung diejenigen angenommen, die Richards als die extremen für Harvard angibt[+)] und seine 15. Analyse wurde damit auf die Weise durchgerechnet, dass das Gewicht des Silbers und Silbernitrats in Luft durch umgekehrte Anwendung der von Richards angegebenen Korrekturen ermittelt wurde.

Folgende Tabelle gibt die Zahlen:

Richards Wert in Luft	Luftdichte	Vakuumkorrek.	Gewichte auf d. Vakuum reduziert	
9,01809 g Ag	0,0011700	- 26	9,01783	0,02 mg
" " "	12460	- 28	9,01781	
14,19936 g $AgNO_3$	11700	+ 183	14,20119	0,12 mg
" " "	12460	+ 195	14,20131	

Die Zahlen für das Silber differieren um 0,02 mg , die für Silbernitrat sogar um 0,12 mg . Wenn man nun annimmt, dass die Luftdichte in der ganzen Zeit zwischen der Wägung des Silbers und Silbernitrates gleich geblieben sei, so ergibt sich aus den Werten

bei niedriger Luftdichte : 107,879
bei hoher Luftdichte: 107,876
während Richards : 107,878 angibt.

Die Beachtung dieser Tatsache würde in der Richard'schen Analysenserie grössere Differenzen hervorgebracht haben.

+) Journal Amer.Chem.Soc.27 472

Da das Atomgewicht von Silber am sichersten durch das Verhältnis $AgNO_3$:Ag zu fassen ist, schien es uns wohl der Mühe wert diese Beziehung neuerdings zu untersuchen, nur gingen wir den umgekehrten Weg. Wir brachten reinstes Silbernitrat geschmolzen zur Wägung mittels einer Quarzapparatur die als „bottling apparatus" von Richard angegeben worden ist. In demselben Apparat erfolgte dann die Reduktion des Nitrates durch Erhitzen desselben in einem Wasserstoffstrom zu Silber. Zur Vermeidung von Fehlern, die durch Gasadsorption bedingt werden, wurde das Silber ebenso wie sein Nitrat in Vakuumwägegläsern gewogen.

Reinigung der Reagensien.

Wasser:

Das destillierte Wasser des Laboratoriums wurde zuerst in einem Kolben mit alkalischen Permanganat mittels eines Kühlers aus Jenaer Geräteglas und nochmals unter Zusatz von etwas Kaliumbisulfat mittels eines Zinnkühlers in ausgedämpfte Kolben destilliert. Eine Verengung am Halse der Destillierkolben gestattete die Kühler direkt aufzusetzen, so dass alle Gummiverbindungen oder ähnliches vermieden werden konnte. Selbstverständlich wurde das Wasser sorgfältig vor Staub und Laboratoriumsluft geschützt und in gründlich ausgedämpften Erlenmeyerkolben mit eingeschliffenen Stopfen, die durch aufgesetzte Kappen vor Staub geschützt waren, bis zum Gebrauch aufbewahrt. Sämtliche Glasgefässe mit denen das reinste Wasser in Berührung kam waren aus Jenaer Glas; trotzdem verwendeten wir, um keine Vorsichtsmassregel ausser Acht zu lassen zum umkristallisieren der Analysensubstanz nur ganz frisch destilliertes Wasser.

Salpetersäure:

Die „chemisch reine Salpetersäure pro analysi" wurde aus einem Glaskolben ähnlich denen die für die Wasserdestillation Verwendung fanden, mittels eines Quarzkühlers destilliert und

der Vorlauf solange verworfen bis im Nephelometer die Probe auf Halogen negativ ausfiel.

Silbernitrat:

Die gesammelten Silberrückstände des Laboratoriums wurden ordentlich ausgewaschen und dann mit Hydrazin reduziert, das zuerst erhaltene Silber nach Dekantation mit viel Wasser in reiner Salpetersäure aufgelöst, daraus mit destillierter Salzsäure Silberchlorid gefällt. Durch Auflösen in Ammoniak und nochmaliges Fällen und zweimalige Wiederholung dieser Operation war bei der Wirksamkeit dieser Methode ein wesentlich höherer Reinheitsgrad erzielt worden. Das Silberchlorid wurde nun mit Formaldehyd in alkalischer Lösung reduziert und das erhaltene Silberpulver in einer Schüttelmaschine so lange mit Ammoniak digeriert, bis sich eine entnommene Silberprobe in Salpetersäure ganz klar auflöste.

Das Metallpulver war dann bis zum Verschwinden der Ammoniakreaktion gewaschen und auf Blöcken aus reinem Kalk mittels eines vorher ganz sorgfältig gereinigten Gebläses zu grossen Reguli geschmolzen worden, die dann mit Salpetersäure angeätzt wurden um etwa anhaftende Spuren von Kalk zu beseitigen.

Obwohl dieses Silber zweifellos schon sehr rein war, sollte doch gerade in diesem Punkte der Reinigung nichts versäumt werden und deshalb schien eine Elektrolyse des Silbers das Gegebene. Ein Regulus in reinster Salpetersäure aufgelöst diente als Elektrolyt, die übrigen Reguli als Anode und als Kathode ein Silberdraht, an dem sich das Silber kristallin abschied. Die Spannung dieser elektrolytischen Zelle erhielten wir stets auf 1,36 Volt.

Damit schien das Silber genügend gereinigt, um als Ausgangsmaterial zur Darstellung des Silbernitrates verwendet werden zu können und es kamen von jetzt ab sowohl das Silber als auch das Silbernitrat nur mehr mit Platin oder Quarzgefässen in Berührung.

Die mit reinstem Wasser gewaschenen Kristalle wurden in grossen Platintöpfen mit reinster Salpetersäure aufgelöst ; aus der konzentrierten Lösung fiel beim Abkühlen in Eis rasch das Silbernitrat aus, was wir durch vorsichtiges Umrühren noch beschleunigten,um die Bildung von grossen Kristallen,die viel Mutterlauge einschliessen können,zu verhindern. Während der ganzen Operationen stand der Platintopf in einem vorher mit grösster Sorgfalt gereinigten staubfreien Glaskasten;der ganze Arbeitsraum war vorher vor Salzsäuredämpfen oder ähnlichem bewahrt worden,so dass auch die Atmosphäre,mit dem das Silbernitrat beim umkristallisieren notwendiger Weise in Berührung kommen musste,keine Salzsäure,Ammoniak u.s.w. enthielt.Das gefällte Silbernitrat wurde in Platintrichtern von der Mutterlauge mittels der Zentrifuge getrennt und das Salz noch zweimal aus konzentrierter wässriger Lösung mit reinster konzentrierter Salpetersäure gefällt,um bei der Auflösung des Silbers etwa entstandenes Ammoniumnitrat zu entfernen.Das Silbernitrat, dem nach dem Zentrifugieren noch Salpetersäure anhaftete, wurde im Dunkeln vor Staub geschützt aufbewahrt.

Wage und Gewichte.

Für die Wägungen diente eine Wage von Kaiser und Sievers Hamburg, die es gestattete mit Hilfe eines Mikroskopes an einer am Zeiger schwingenden Skala noch 0,01 mg in ganzen Graden abzulesen, also allen Ansprüchen einer Atomgewichtsbestimmung vollauf genügte.

Die Wägungen wurden alle mit Gegengewichten ausgeführt . Mit Ausnahme der letzten beiden Analysen kam ein Gewichtssatz aus Bergkristall mit Bruchgrammen aus Platin zur Verwendung , der nach Th. W. Richards geeicht war.

Um etwaige elektrische Ladungen auszugleichen,befand sich im Wagekasten ein wirksames Uranpecherz..

Beim Wägen des Silbernitrates und des Silbers im Vakuum,

wo der Auftrieb der Quarzgewichte im Luft vom Gesamtgewicht abgezogen werden musste, zeigte es sich, dass dieser bei Quarzgewichten mehr als 7 mg ausmachte (Analyse 12); und deshalb kam bei den letzten beiden Analysen ein platinierter Messingpräzisionsgewichtssatz mit Platinbruchgrammen zur Verwendung, um so die notwendigen Korrekturen verkleinern zu können. Die Dichte des 100 g Messinggewichtes bestimmten wir zu 8,31 .

Die Wägungen wurden auf den luftleeren Raum reduziert und die Berechnung des Einflusses der Luftdichtenänderung auf die Vakuumkorrekturen zeigte ganz klar, dass die Beachtung dieses Umstandes wesentlich zur Verlässlichkeit der Resultate beitragen musste: aus der Formel Vakuumkorrektur pro Gramm = D $\left(\frac{1}{d_1} - \frac{1}{d_2}\right)$ wobei D die Luftdichte, d_1 die Dichte der Substanz und d_2 die der Gewichte bedeutet, errechnen sich die Vakuum - korrekturen für die verschiedenen Luftdichten: da diese nun in München in den extremen Fällen von etwa 0.0011000 bis 0.0011700 schwankt, würde sich im Falle, dass Silber mit Quarz gewogen wird, die Vakuumkorrektur pro 1 gr Silber 0,311 - 0,331 mg betragen. Für Silbernitrat werden diese Zahlen kleiner, weil der Dichtenunterschied von Quarz und Silbernitrat geringer ist; die Vakuum - korrekturen betragen etwa 0,164 - 0,173 mg. In Extremfällen konnte die Differenz beim Silber bei der Anwendung von durchschnittlich 8 g bis über 0,16 mg steigen. Deshalb bestimmten wir bei jeder Wägung sorgfältig die Luftdichte, d.h. also Luftdruck, Temperatur und Feuchtigkeit.

In den Wägekasten befand sich ein Thermometer, das die Temperatur bis auf 0,1 Grad genau abzulesen gestattete. Um die Temperatur im Wägekasten konstant zu halten, wurde vor denselben ein Schutzschild aus Pappe hingestellt, das mit einem Ausschnitt für das Mikroskop versehen war und die Uebertragung der Körpertemperatur auf die Wage möglichst verhindern sollte. Geraume Zeit vor und während der Wägung blieben die Türen des Wägezimmers geschlossen um Luftzug und die damit verbundene

Temperaturänderung möglichst zu verhindern und es gelang auf diese Weise die Temperatur während einer Wägung bis auf 0,2 Grad konstant zu halten, was zur Fixierung der Luftdichte genügte.

Die Wägegläser wurden vor der Wägung, nachdem sie im Exsikator 2 Stunden neben der Wage gestanden hatten eine halbe Stunde auf der Wagschale gelassen, zur Ausbildung der Wasserhaut und dann in Abständen von je 5 Minuten so lange Schwingungen abgelesen bis drei derselben hintereinander auf einen Teilstrich der Skala - was also ein 0,01 mg entspricht - konstant waren. War dieser Zustand erreicht, so wurde die Temperatur und ebenso die Feuchtigkeit an einem Präzisionshygrometer abgelesen und der Barometerstand bestimmt. Dieses geschah an einem Präzisionsinstrument mit Spiegelskala an dem man direkt mit Hilfe eines Nonius 0,1 mm ablesen konnte. Selbstverständlich wurde eine entsprechende Korrektur für die Ausdehnung der Skala angebracht, ausserdem eine solche für die Schwerkraft, die aus der Breitenlage von München resultiert, von + 0,2 mm und eine Kapillarkorrektur von + 0,4 mm.

Nachdem so die Luftdichte unter Berücksichtigung der Feuchtigkeit ermittelt worden war, wurde die Vakuumkorrektur nach der oben angegebenen Formel errechnet und mit der Anzahl der gr Substanzen multipliziert. Folgende Dichten kamen dafür zur Anwendung:

Quarz	2,65
Messing	8,31
Silber	10,49
Silbernitrat	4,35

Die Apparatur.

Die Apparatur musste in erster Linie die Bedingung erfüllen, das Silbernitrat geschmolzen und trocken zur Wägung bringen zu können. Da grosse Kolben oder ähnliches in dieser Arbeit wegen der Unsicherheit beim Wägen vermieden werden sollte und andererseits in einem gewöhnlichen "bottling appa-

ratus" Silbernitrat deshalb nicht geschmolzen werden konnte, weil der Schmelzkuchen beim Abkühlen durch seine Kontraktion das Schiffchen zerbricht, so musste ein anderer Ausweg gefunden werden. Schliesslich wurde ein Röhrchen von folgender Form für geeignet gefunden:

Fig. 1

Ein langsames Rotieren des etwa 12 cm langen Quarzschiffchens bewirkte, dass sich das Silbernitrat während des Erstarrens über die ganze Wand des Zylinders regelmässig verteilte. Die zylindrische Form des Schiffchens bot genügend Gewähr, dass es allen Beanspruchungen, die es auszuhalten hatte, widerstand.

Zunächst soll eine Beschreibung der Apparatur folgen und an Hand der Zeichnung (Fig.2) die Wege der Luft, des Wasserstoffs und des Stickstoffes gezeigt werden:

Die Luft wurde aus einer Bombe entnommen und ging zuerst durch eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure und dann zur Verbrennung etwa enthaltener organischer Verunreinigungen, Staub, u.s.w. über ein bis zur Rotglut erhitztes Rohr von Platinasbest. Es hatte sich gezeigt, dass die allergeringsten Spuren von Staub schmelzendes Silbernitrat sofort etwas zersetzen und wir glaubten deshalb einer möglichst guten Reinigung und Trocknung der Luft besondere Sorgfalt zuwenden zu müssen. Nach einer Behandlung mit alkalischer Permanganat und etwa 10% Silbernitratlösung in mit Glasperlen gefüllten Türmen, folgte eine sehr ausgiebige und gründliche Trocknung: Zuerst in 2 mit Glasperlen gefüllten Türmen mit konzentrierter Schwefelsäure, die zwischen den einzelnen Versuchen häufig erneuert wurde, dann in einem etwa 1 m langen Rohr von, bis zur vollständigen Entwässerung geschmolzenem Aetzkali und schliesslich die Endtrocknung mittels eines

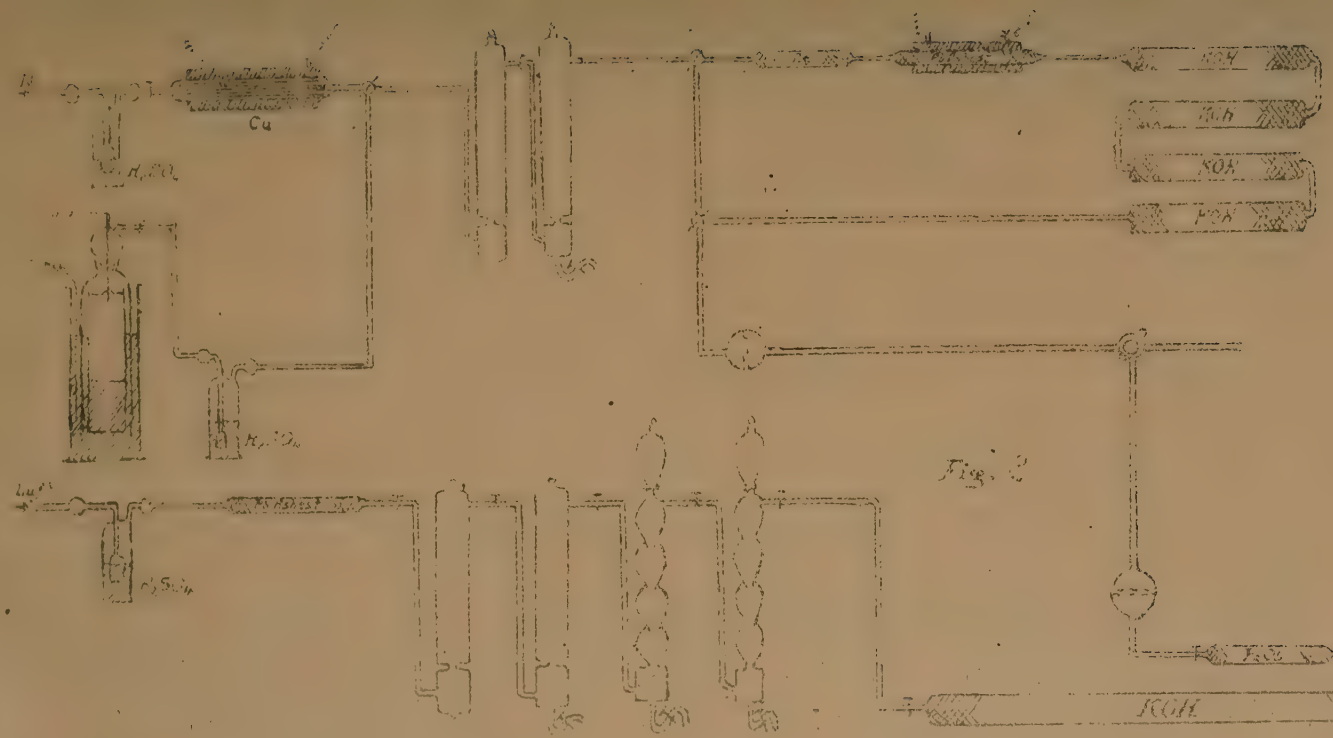

Fig. 2

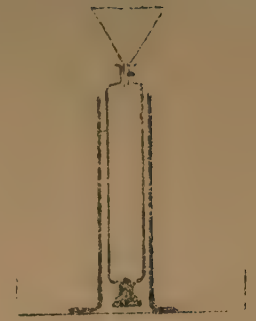

Fig. 4

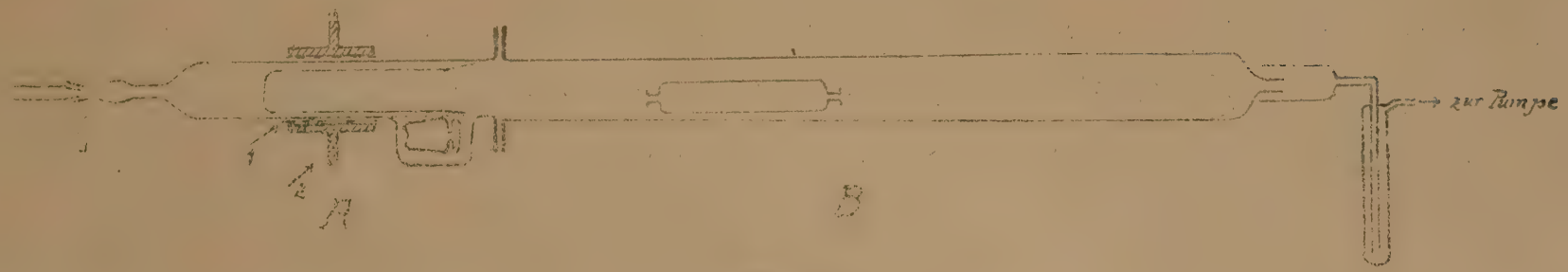

Fig. 3

Phosphorpentoxydrohres von rund 25 cm Länge. Das Phosphorpentoxyd war im Sauerstoffstrom sublimiert worden. Damit ist wohl jede Spur von Feuchtigkeit in der Luft beseitigt und die einzig mögliche Verunreinigung schien uns etwa mitgeführter Staub vom Aetzkali und Phosphorpentoxyd, den ein Glasfilter kleinster Porengrösse von gefrittetem Glas, wie es Schott u. Söhne in Jena liefert, beseitigte. Von da aus gelangte die Luft zum grossen Dreiweghahn und eigentlichem Einfüllapparat.

Der aus einer Stahlpombe entnommene Stickstoff ging durch eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure, dann zur Entfernung der letzten Spuren Sauerstoff über auf 400° elektrisch erhitzte Kupferspiralen, die öfters mit Wasserstoff reduziert wurden, und schliesslich zu einem Dreiweghahn an dem der Wasserstoff einmündete, um mit ihm denselben Weg zu gehen.

Dieser wurde elektrolytisch in einem grossen Glaszylinder, der mit etwa 20% Kalilauge gefüllt war, an Nickelelektroden entwickelt mittels einer Akkumulatorenbatterie von 36 Volt. Um mitgerissene Teile der Elektrolytflüssigkeit zurückzuhalten war oben am Glaszylinder in einer eingeschliffenen Kappe ein Glaswollebausch angebracht; von da aus ging der Wasserstoff durch eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure zu einem Dreiweghahn, wo der Stickstoff eintrat und mit diesem gemeinsam in je einen Turm mit alkalischer Plumbitlösung und konzentrierter Schwefelsäure gewaschen wurde.

Während der Stickstoff von den Türmen direkt zum Glasfilter ging, wurde für den Wasserstoff mittels zweier Dreiweghähne eine Abzweigung hergestellt, in der etwa vorhandener Sauerstoff an einem mit elektrischem Ofen auf 350° erhitzten Asbest vernichtet und das entstandene Wasser in 4 Röhren von je etwa 25 cm Länge, die mit frisch geschmolzenen Aetzkali gefüllt waren, zurückgehalten wurde. Ueber den 2. Dreiweghahn gelangte der Wasserstoff zum Staubfilter, um schliesslich über den grossen Dreiweghahn zum Einfüllapparat zu kommen.

Alle Teile der beschriebenen Apparatur waren aneinander geschmolzen und mittels Schliffen miteinander verbunden, so dass Gummiverbindungen oder ähnliches vollständig vermieden werden konnten. Zur grösseren Beweglichkeit der einzelnen Teile untereinander und um den ganzen Apparat seine Starrheit zu nehmen, hatten wir an entsprechenden Stellen Glasfedern angebracht. Als Dichtungsmittel für die Hähne und Schliffe verwendeten wir eine Spur Vaseline.

Durch geeignete Stellung der Hähne konnten, je nach Belieben, Wasserstoff, Luft oder Stickstoff in den Einfüllapparat gebracht werden.

Dieser bestand aus 3 Teilen (Fig.3), einem Vorstoss A, der zur Aufnahme des Wägeglases und seines Stopfens diente, einem Quarzrohr B, in dem sich das Quarzschiffchen befand, und schliesslich einer mit der Wasserstrahlpumpe verbundenen kleinen Waschflasche, deren eines Rohrende erweitert war, um die bei der Reduktion entstehenden Gase aufzufangen. Ein breiter Flanschschliff verband den Vorstoss mit dem Quarzrohr.

Dieses konnte mit einem mittels Quarzglasthermometer geeichten elektrischen Ofen, den wir uns aus Glimmerplatten, Asbestpappe und Nichromband hergestellt hatten, bis auf 1600° erhitzt werden.

Um nun das schmelzende Silbernitrat auf der ganzen Oberfläche des zylindrischen Schiffchens verteilen zu können, musste man den Einfüllapparat mit einer geeigneten Vorrichtung rotieren lassen. Zu diesem Zweck schoben wir über den Vorstoss einen Zylinder aus Messing (Fig.3,2), so zwar, dass zwischen diesem und dem Glas ein Gummimantel (Fig.3,1) lag, der eine genügende Bindung von Glas und Metall herbeiführte. An der Messinghülse befand sich ein Zahnrad, das durch eine geeignete Uebersetzung mit einem Motor verbunden war, der dem ganzen Einfüllapparat eine Rotation von etwa 10 Umdrehungen pro Minute erteilte.

Die Beweglichkeit dieses Teiles der Apparatur bedingte

noch eine Reihe von Massnahmen, damit die Rotation ohne Stö-
rung verlief. Vor allem musste der Flanschschliff - bei einer
Länge des Quarzrohres von 50 cm - sorgfältig zentriert werden,
da eine eventuelle exzentrische Bewegung desselben nicht nur
die Gefahr brachte, dass die Silbernitratschmelze aus dem
Schiffchen herausfloss, sondern auch bei der stundenlangen Ro-
tation eine unerwünschte Verschiebung des Schiffchens herbei-
führte. Ferner veranlasste das Drehen des Apparates ein Herum-
rollen des Wägeglasstopfens in der seitlichen Ausbuchtung des
Vorstosses, wodurch immerhin Glassplitter abspringen und die -
ser dadurch einen Gewichtsverlust erleiden konnte. Dem Uebel-
stand halfen wir in der Weise ab, dass wir beim Einschieben
des Wägeglases in den Vorstoss zunächst eine Federspirale in
die Ausbuchtung legten, darauf den Stopfen rollten und dann -
während wir mit der einen Hand durch einen sauberen Glasstab
diesen auf die Feder drückten - mit der anderen das Wägeglas
mittels der Platinpinzette in den Vorstoss einführten. Auf die-
se Weise presst die Feder den Stopfen an das Wägeglas und brach-
te die nötige Fixierung desselben.

Der rotierende Einfüllapparat war mit dem stabilen Teil
des Apparates durch einen Schliff mit nachfolgender Glasfeder
verbunden, der durch ein am Ende des Quarzrohres geeignet auf-
gestelltes Stativ stets dicht gehalten wurde.

Zu dem Quarzschiffchen und seinem Wägeglas stellten wir
uns durch Austarieren ein gleichgrosses und gleich schweres
Wägeglas her, so dass das Gegengewicht um etwa 3 - 4 mg leich-
ter war und dieses füllten wir in unserem Einfüllapparat mit
trockener Luft. Die Stopfen der Wägegläser waren sorgfältig
eingeschliffen, wurden aber noch mit einem feinen Ritz an der
Schliffäche versehen, um einen Druckausgleich zu ermöglichen.

Zu Beginn einer jeden Analyse wurde das Quarzschiffchen
im Luftstrom etwa 1/4 Stunde lang bei 800° geglüht und nach ½
stündigem Abkühlen mit einem Glasstab in das Wägeglas gescho-

ben und dann durch Drehen des Verstopfens der Stopfen vorgerollt und dieser schliesslich mit dem Glasstab auf das Wägeglas gedrückt. Mit einem an dem einen Ende etwas umgebogenen Platindraht holten wir das Wägeglas nun heraus, um es mit einer Pinzette, an deren Enden sich 2 geeignet ausgehöhlte Korkplatten befanden, in einen Exsikator zu bringen, der zum Temperaturausgleich 2 Stunden lang neben der Wage stand. Die Wägung erfolgte durch Substitution mit dem Gegengewicht.

Der nächste Schritt war nun die Füllung des Schiffchens mit Silbernitrat und die Trocknung desselben. Zu diesem Zweck diente eine einfache Einfüllvorrichtung (Fig.4), die selbstverständlich jedesmal mit reinstem Wasser gereinigt und getrocknet worden war. In einer Petrischale wurde das an seinem einen Ende mit einem Glasstopfen geschlossene Quarzschiffchen senkrecht aufgestellt und zur grösseren Stabilität noch von einem kleinen Standzylinder gehalten, so dass wir mittels eines kleinen Trichters und entsprechenden Glasstäbchen Silbernitrat einfüllen konnten. Die Operationen geschahen unter dem schon oben erwähnten staubfreien Glaskasten. Die Türen des Arbeitsraumes waren während solcher Manipulationen stets geschlossen gehalten und überhaupt wurde während der Ausführung dieser ganzen Arbeit peinlichst vermieden, Ammoniak, Salzsäure oder andere schädliche Dämpfe in den Arbeitsraum zu bringen, so dass während der kurzen Zeit, in der das Nitrat mit der Laboratoriumsluft in Berührung war, wohl kaum Verunreinigungen hereingekommen sein konnten.

Die Trocknung des Silbernitrates erfolgte nun im Quarzrohr mittels eines raschen Luftstromes und zwar zuerst bei 120° solange bis keine Salpetersäure und Wasser herausdestillierte, um dann mit der Temperatur langsam höher zu gehen bis knapp unter den Schmelzpunkt, wo die Temperatur eine halbe Stunde lang auf 200° gehalten wurde. Bei dem folgenden ½ stündigen Schmelzen bei 210° wurde die Vorrichtung zum Rotieren in

Bewegung gesetzt, so dass die Oberfläche des geschmolzenen Silbernitrates sich stets erneuerte und so noch etwa vorhandenen Spuren von Wasser die Möglichkeit zu rascher Verdampfung gegeben war.

So geschmolzenes Silbernitrat wurde bei einer nochmaligen Behandlung stets auf 0,02 mg Gewichts konstant gefunden; nichts desto trotz schmolzen wir ausserdem einige Proben wiederholt und eine auch extrem lang, ohne dass eine Gewichts - abnahme konstatiert werden konnte.

	1/2 h	geschmolzen	11,42692	10,07648
weitere	3/4 h	"	11,42691	
"	3/4 h	"	11,42691	
"	1 3/4 h	"	-	10,07649

Die Silbernitratschmelze war stets durchsichtig und klar und zeigte niemals auch nur die Spur einer Missfärbung, die je nach Richards u. Forbes [+]) eine „ sehr empfindliche Probe auf Verunreinigung darstellt.

Die Reduktion.

In einer Reihe von mühsamen und zeitraubenden Vorversuchen wurden nun die Bedingungen zur Reduktion des Silber - nitrates untersucht. Bei den ersten Versuchen begannen wir die Reduktion bei 220° und gingen dann langsam mit der Temperatur höher; doch tauchten hier gleich 2 Schwierigkeiten auf. Das entstandene Silber nahm beim Glühen bei 600° im Wasserstrom ständig ab ohne zur Konstanz zu kommen, wie folgende Tabelle zeigt:

	2½ h	geglüht	9,60474
weitere	2½ h	"	9,60468
"	6 h	"	9,60459
"	4 h	"	9,60449
"	7 h	"	9,60439
"	7½ h	"	9,60422

+) Journal Amer. Chem. Soc. 808

Da Angesichts dieser Tatsachte der Verdacht auftauchte, es könnte bei diesen Bedingungen vielleicht doch schon Silber verdampfen, machten wir zunächst mit ganz kleinen Kügelchen aus reinstem Silber, die in das Quarzschiffchen gefüllt und im Wasserstrom auf 800° erhitzt wurden, mehrere Versuche, deren Ergebnis hier zusammen gestellt ist:

nach	½ h	glühen	6,00522	6,08481
weitere	6 h	"	6,00520	6,08463
"	10 h	"	6,00520	6,08481

Obwohl nun diese Versuche klar ersehen lassen, dass bei 800° kein Silber sublimiert, machten wir doch noch einen Versuch mit feiner verteiltem Silber, das also seiner ganzen Oberflächenbeschaffenheit nach dem bei der Reduktion entstehendem mehr ähnelte und aus reinem Silbernitrat durch Reduktion mit destillierter Ameisensäure hergestellt war. Es wurde ordentlich gewaschen und nach mehrstündigem Trocknen bei 200 Grad gewogen:

4,39645 und nach 12 stündigem Glühen im Wasserstoffstrom bei 800° abermals 4,39645. Nach diesen Resultaten stand es ohne Zweifel fest, dass Silber bei 800° bestimmt nicht sublimiert, die Temperatur also für die Ausführung der Analysen ohne Gefahr verwendet werden kann. Die oben festgelegten Gewichtsabnahmen mussten also von noch unzersetztem Silbernitrat herrühren, das selbst bei so hoher Temperatur nur langsam zersetzt wurde.

Eine weitere Schwierigkeit ergab sich daraus, dass Teile des Silbernitrats während der Reduktion von festem Silber eingeschlossen wurden, so dass sie sich der Reduktion entzogen. Steigerten wir nun nach Aufhören der Entwicklung nitroser Gase die Temperatur, so sprengte das sich nunmehr zersetzende eingeschlossene Silbernitrat die Metallhülle und wurde in das äussere Quarzrohr verspritzt, wodurch die Analyse unbrauchbar gemacht war.

Höhere Anfangstemperatur beseitigte mit einem Schlage

alle Schwierigkeiten. Nach Vorversuchen fanden wir folgende Bedingungen für geeignet:

Das konstant gewogene Silbernitrat wurde bei 305° im Stickstoffstrom geschmolzen; war das geschehen so wurde der Stickstoff abgestellt und unter Rotieren des Einfüllapparates ein Strom von Wasserstoff über die Schmelze geleitet, deren Oberfläche sich sofort trübte und mit einem Silberhäutchen bedeckte. Das Rotieren bewirkte nun, dass das Silber in der leichtflüssigen Schmelze untersank und neues Nitrat zur Reduktion kam; auf diese Weise konnten wir das Einschliessen von Silbernitrat durch eine Silberhaut vermeiden.

Bei 305 ° wurde fast alles Nitrat reduziert und das entstandene Silber legte sich als ein glänzender Metallspiegel an die Wand des Quarzschiffchens an. Die entstehende Salpetersäure kondensierte sich in dem Quarzrohr und wurde durch Erhitzen mittels eines Bunsenbrenners aus demselben vertrieben und die Gase mit der Wasserstrahlpumpe abgesaugt. Die kondensierte Säure verdampfte stets rückstandslos. Trotzdem prüften wir das Quarzrohr auf eine verspritzte Silber in dem wir es nach der Reduktion mit warmer reiner Salpetersäure ausspülten. Die Lösung wurde im Nephelometer auf Silber geprüft, was immer ein negatives Ergebnis zeitigte.

Nach 2-4 Stunden - die Zeit wechselte je nach der eingefüllten Silbernitratmenge - war die Reaktion beendet. Innerhalb einer Stunde liessen wir nun die Temperatur auf 800 ° steigen, wo wir 3-4h glühten. Nach dem Abkühlen und Verdrängen des Wasserstoffes durch Luft wurde das Schiffchen auf oben beschriebene Weise in das Wägeglas eingeschoben und dieses nach 2 stündigen Stehen im Exsikator gewogen.

Es zeigte sich, dass bei richtig durchgeführter Reduktion das Silber bei einem nochmaligen 3-4 stündigen Glühen bei 800° im Wasserstoffstrom stets gewichtskonstant gefunden wurde. Trotzdem glühten wir eine Probe noch extrem lang:

	$4\frac{1}{2}$	h	glühen bei 800°	7.61276
weitere	3	h	" " "	7.61275
"	3	h	" " "	7.61274
"	$6\frac{1}{2}$	h	" " "	7.61275

Nach drei - vierstündigem Glühen waren also alle flüchtigen Bestandteile entfernt und es war Gewichtskonstanz erreicht .

Auf diese Weise wurden zunächst 10 Analysen durchgeführt von denen nur eine eines bekannten Fehlers halber verworfen werden musste.

Die Resultate sind in folgendem zusammengestellt.

V e r h ä l t n i s von $AgNO_3 : Ag$

in Luft gewogen u.für Vakuum korrigiert

N = 14,008

Nr.	$AgNO_3$	Ag	$AgNO_3$:Ag	Atomgew.f.Ag N = 14008
1	10,33791	6,56464	157479	107,880
2	12,33106	7,83023	157480	107,877
3	10,07649	6,39864	157479	107,880
4	10,73593	6,81733	157480	107,877
5	12,97718	8,24067	157477	107,883
6	11,98142	7,60828	157479	107,880
7	11,32714	7,19276	157480	107,878
8	9,71370	6,16829	157476	107,881
9	12,46620	7,91609	157479	107,879
10	11,95961	7,59441	157479	107,879
	113,90664	72,33134	157479	107,879 ± 0,0014

Für das Atomgewicht von Silber errechnet sich also,wenn N = 14,008 angenommen wird, ein Mittelwert von 107,879 mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von ± 0,0014 und einer maximalen Abweichung der Einzelbestimmungen von 0,6 in 10.000.

Es gaben 113,90664 g Silbernitrat bei der Reduktion

72,33134 g Silber. Aus diesen Zahlen errechnet sich das Verhältnis von Silbernitrat zu Silber zu 1,57479 und daraus das Atomgewicht Silber = 107,879 .

Die Reinheit der gewogenen Substanzen .

Obwohl nun die Uebereinstimmung in dieser Analysenserie befriedigend ist, so wäre doch noch zu prüfen ob sie wirklich das wahre Gewicht des aus reinem Silbernitrat gewonnenen Silbers gibt oder ob nicht dadurch, dass alle Analysen unter denselben Bedingungen ausgeführt wurden, ein gemeinsamer Fehler sich eingeschlichen habe.

Zunächst musste geprüft werden, ob durch das lange Rotieren das Schiffchen nicht doch durch Reibung oder Ähnliches einen Gewichtsverlust erlitt. Zu diesem Zweck führten wir mehrere Blindversuche aus, die uns zu der Ueberzeugung führten, dass auf diese Weise kein Fehler in unsere Bestimmungen hereinkommen konnte:

5 h rotiert :	0,00186 0,00186
6 h rotiert :	0,00121 0,00121
6h rotiert :	0,00119 0,00120
weitere 3h "	0,00122
" 6 "	0,00120

Wir richten nun unsere Aufmerksamkeit zunächst auf die Verunreinigungen im Silbernitrat, von denen in erster Linie Wasser in Betracht kommen könnte. Bei der Silbernitratsynthese kam es darauf an, feste Salzkrusten zu trocknen, die leicht Mutterlauge einschliessen, deren vollständige Entfernung aber beträchtliche Schwierigkeiten bereitet, da infolge Bildung von Dampfblasen unter der Kristallschicht ein

Verspritzen der Substanz zu befürchten ist. Bei vorliegender Arbeit lagen die Verhältnisse viel günstiger, da wir keine Salzkrusten sondern ein loses Kristallpulver zu trocknen hatten, bei dem die Gefahr des Einschlusses von Mutterlaugen auf ein Minimum herabgedrückt war. Ferner hatten wir auch noch den Vorteil, während des Schmelzens das Schiffchen rotieren zu können, so dass sich die Oberfläche der Schmelze ständig erneuerte und somit immer neue Partien des Silbernitrats mit trockener Luft in Berührung kamen.

Wir glaubten deshalb von einer besonderen Prüfung auf Wasser absehen zu können, da hierzu nur die von Richards angewandte Methode zur Verfügung stand, die, wie aus der oben gegebenen Beschreibung derselben hervorgeht, wohl kaum eine genügend sichere Bestimmung des Wassers im Silbernitrat zulässt. Da wir ausserdem unser Silbernitrat stets konstant wogen und dieses auch bei extrem langem Schmelzen keine Abnahme zeigte, glaubten wir sagen zu können, dass unser Silbernitrat keine wägbaren Mengen Wasser enthalten hat.

Ausser Wasser kamen als Verunreinigungen für das Silbernitrat noch Ammoniak und salpetrige Säure in Betracht. Obwohl bei der Darstellung des Silbernitrats das beim auflösen des Silbers in Salpetersäure etwa entstandene Ammonnitrat durch 2 maliges Kristallisieren entfernt worden war, konnte doch immerhin durch die Laboratoriumsluft Ammoniak in das geschmolzene Silbernitrat gekommen sein, andererseits bestand die Möglichkeit, dass sich das Silbernitrat beim Schmelzen etwas zersetzte und dabei Nitrit entstand, zwei Verunreinigungen auf die, wie folgt, geprüft wurde.

Eine Menge von 6 g Silbernitrat wurde in derselben Art und Weise wie es zur Ausführung einer Analyse geschah, getrocknet, geschmolzen und gewogen, um dann in einem Messkolben von 100ccm Inhalt aufgelöst zu werden, aus dem die Proben für die Prüfung auf Ammoniak und Nitrit entnommen wurden.

Für den Ammoniaknachweis wurde Nesslers Reagenz verwendet und in der üblichen Weise mit Vergleichslösungen der Gehalt an Ammoniak festgestellt. Es zeigte sich, dass eine Menge von 10 g Silbernitrat erheblich weniger als 0,01 mg Ammonnitrat enthielt, also praktisch ammoniakfrei war.

Sulfanilsäure u. Naphtylaminchlorhydrat dienten in folgender Weise zum Nachweis von salpetriger Säure: wir stellten uns eine Vergleichslösung her, die 0,01 mg Ammonnitrit enthielt und mit den Reagenzien eine sehr deutlich wahrnehmbare Rotfärbung gab, während dasselbe Volumen einer Vergleichslösung von 3 g geschmolzenem Silbernitrat kaum sichtbar gefärbt wurde. Der Gewichtsverlust an Sauerstoff beim Schmelzen von durchschnittlich 9 g Silbernitrat muss also erheblich weniger als 0,000007 g betragen haben, eine Grösse die man vernachlässigen darf.

Daraus geht hervor, dass das Silbernitrat wirklich ohne Verunreinigungen zur Wägung kam.

Es bestand nun noch die eine Möglichkeit, dass eine wägbare Menge Luft am Silbernitrat oder am Silber adsorbiert wurde: bei letzterem war dies noch eher zu befürchten, weil es ja nicht geschmolzen werden konnte, sondern in poröser Form zur Wägung kam und dadurch die Möglichkeit einer grösseren Adsorption sehr wohl in den Bereich der Wirklichkeit gerückt war.

Deshalb mussten Wege gefunden werden, sowohl das Silbernitrat als auch das Silber im Vakuum zur Wägung zu bringen, um auf diese Weise einen etwaigen Fehler durch Adsorption von Gasen auszuschliessen. Wir konstruierten Wägegläser die in einem geschlossenen Vakuumapparat vollständig evakuiert und verschlossen werden konnten, ohne an die Laboratoriumsluft zu kommen.

Der Vakuumapparat.

Der Vakuumapparat (Fig.5) bestand aus einem Hartglasrohr A und einem Vorstoss B auf den die Kappe C aufgesetzt war .

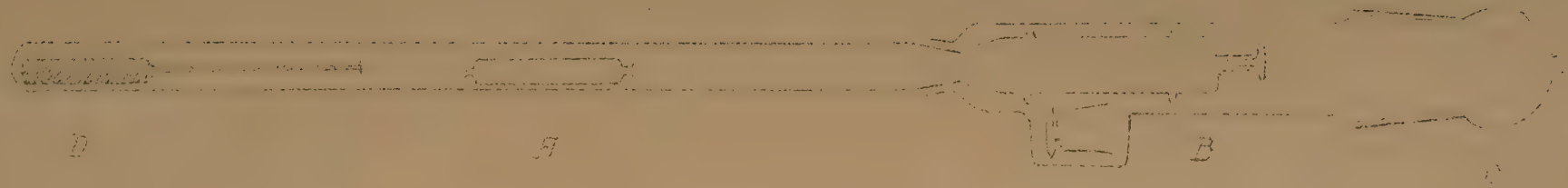

Fig. 5

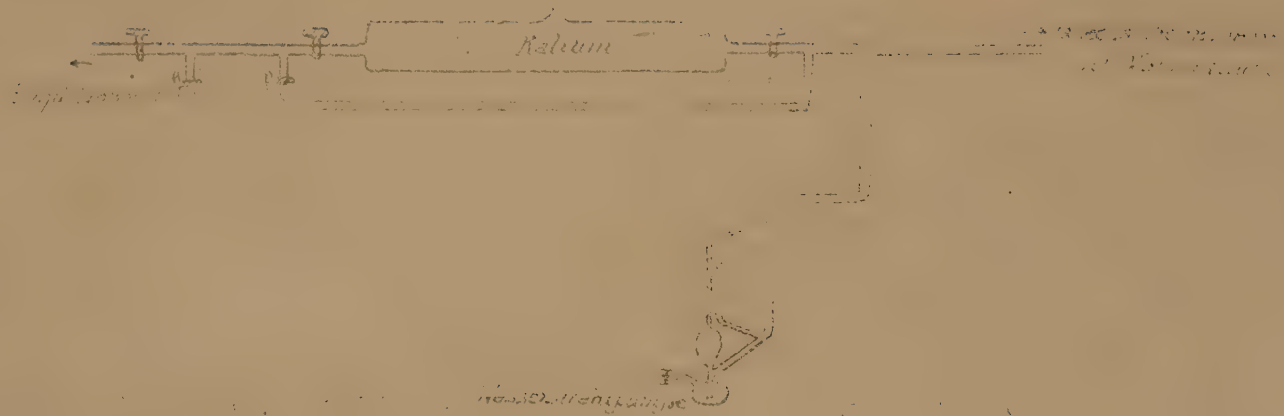

Fig. 6

In dem Hartglasrohr befand sich ein Glaskörper, der einen Eisenkern enthielt und an dem ein an einem Ende plattgedrückter Glasstab angeschmolzen war. Dieser Glaskörper D konnte mit einem starken Elektromagneten bewegt werden.

Mit dem einen Ende ragte das Hartglasrohr über einen Schliff in den Vorstoss hinein, in dem sich das Wägeglas befand und der eine Ausbuchtung zur Aufnahme des Stopfens besass. Der Vorstoss war durch eine aufgeschliffene Kappe mit einem Röhrensystem verbunden, (Fig.6) das schliesslich zur Quecksilberpumpe führte. Um zu vermeiden, dass Quecksilberdampf bis zur Substanz kam und da adsorbiert wurde, schalteten wir ein Rohr an, das mit geschmolzenem Kaliummetall gefüllt war und den Quecksilberdampf adsorbierte.

Durch einen einfachen Umweg konnte zuerst der Einfüllapparat im wesentlichen evakuiert werden und erst wenn der Druck auf 0,1 mm gesunken war, öffneten wir durch entsprechende Stellung der Hähne das Kaliumrohr. Zwischen diesem und der Quecksilberstrahlpumpe befand sich ein verkürztes Mc Leod-Manometer, mit dem man den Druck noch bis zu $0{,}5 \cdot 10^{-4}$ mm ablesen konnte. Alle Teile des Apparates waren aus weiten Glasröhren zusammengeschmolzen - zur schnelleren Evakuierung - und die etwa 6 cm breite Schlifffläche der Hohlglashähne mit einem weiter unten beschriebenen Fett geschmiert, so dass der Apparat absolut vakuumdicht war.

Das Wägeglas und seine Wägung.

Die Form des Wägeglases, das zur Aufnahme des Quarzschiffchens diente musste so gewählt werden, dass das Fett, das zur Dichtung des Kappenschliffes notwendig war unmöglich die Wand des Vorstosses berühren und so Verluste am Wägeglas herbeiführen konnte. Dies vermieden wir dadurch, dass der Körper des Wägeglases mit zwei ringförmigen Wulsten umgeben war, so dass der Schliff bei horizontaler Lage des Wägeglases keinesfalls mit der umgebenden Glaswand in Berührung kommen konnte. An dem ge-

schlossenen Ende der einen Seite des Wägeglases war ein Hohlglashahn angebracht, mittels dessen Luft hereingebracht werden konnte, wenn es geöffnet werden sollte. Ein gleiches Wägeglas diente als Gegengewicht.

Die Wägung der Gläser bereitete zunächst noch eine Reihe von Schwierigkeiten.

Zunächst stellte es sich heraus, dass sie sich mit Hilfe der üblichen Substitutionwägung nicht konstant wägen liessen. Offenbar ist das relativ grosse Volumen der Wägegläser (ihr Inhalt war durchschnittlich 95 ccm) für die Inkonstanz verantwortlich zu machen.

Jedenfalls wurde diese Schwierigkeit dadurch behoben, dass das Wägeglas und sein Gegengewicht gleichzeitig auf beide Wagschalen aufgelegt wurden. Nach dem Prinzip der Doppelwägung wurde nun nach Vertauschung der Wägegläser eine zweite Wägung ausgeführt und das Mittel beider Wägungen, deren Differenz nie mehr als 0,1 mg betrug als richtiger Wert angenommen.

Bei der Wägung von Silber und seinem Nitrat wurde der aus der jeweiligen Luftdichte ermittelte Auftrieb für die verwendeten Quarzgewichte in Abzug gebracht. Da nun diese Grösse bei Verwendung von 17 g Quarz (bei Analyse 12) bis zu 7,3 mg anstieg und diese Zahl für eine Korrektur recht hoch erscheint, verwendeten wir für die beiden letzten Analysen 13, 14 ,einen platinierten Messinggewichtssatz, dessen Dichte wir vorher bestimmten.

Die Volumina des Wägeglases und seines Gegengewichtes mussten genau ermittelt werden, um den durch die schwankenden Luftdichten verschieden veränderten Auftrieb der Wägegläser Rechnung zu tragen. Letzteren Zweck erreichten wir in der Weise,dass bei jeder Analyse die Luftdichte der ersten Wägung für diese Bestimmung als Normaldichte angenommen und alle folgenden Wägungen auf diese Luftdichte umgerechnet wurden. Diese

Korrektur war später nicht mehr übermässig gross, weil wir dann Wägegläserpaare von nur 0,3 ccm Volumdifferenz verwendeten: sie betrug einige Hundertstel Milligramm.

Es war verhältnismässig schwierig ein Fett zu finden, das bei 1.10^{-4} mm noch keinen merklichen Dampfdruck besass, so dass man es als Schmiermittel für die beiden Schliffe des Wägeglases verwenden konnte, ohne eine Gewichtsabnahme derselben befürchten zu müssen, eine Aufgabe die umso schwieriger war, weil das auf den breiten Schliff verteilte Fett eine grosse Oberfläche zum Verdampfen bot. Vaseline oder alle Vaseline enthaltenden Fette, Ramsayfett oder ähnliches erwies sich als vollkommen unbrauchbar.

Nach vielen vergeblichen Versuchen fanden wir eine Mischung von 1 Teil Kautschuk und 1 Teil Rindstalg am geeignetsten, die zusammengeschmolzen wurden. Dieses Fett diente für sämtliche Schliffe der Vakuumapparatur und des Wägeglases; es war ausserordentlich zäh und wurde erst beim kräftigen Verreiben auf der Schlifffläche so viskos, dass es den Schliff dicht schloss. Ein so verschlossenes Wägeglas hielt monatelang absolut vakuumdicht: niemals konnte ein Undichtwerden desselben bemerkt werden.

Dieses Fett hielt eine Reihe von Evakuierungen aus, ohne dass eine Gewichtsabnahme erfolgte, wie folgende Tabelle zeigt:

			0.00172				0.00186
nach	5^h	evak.	0.00170	nach	$5\frac{1}{2}^h$	evak.	0.00186
"	3^h	"	0.00172	"	3^h	"	0.00183
"	3^h	"	0.00173	"	3^h	"	0.00186

Doch schienen wir bei diesem minimalen Druck schon hart an den Punkt zu kommen, bei welchem das Fett merklich zu verdampfen beginnt; denn hie und da nahm das Wägeglas aus unbekannten Gründen plötzlich etwa 0,05 bis 0,1 mg ab; vielleicht sind die Temperaturschwankungen des Arbeitsraumes hiefür verantwortlich zu machen.

Jedenfalls konnte man sich innerhalb einer Analyse nicht mit Sicherheit darauf verlassen, dass nicht vielleicht doch eine Gewichtsabnahme erfolgt sei und es schien uns die Gewähr für eine Sicherheit der Methode, wie man sie bei einer modernen Atomgewichtsbestimmung voraussetzen muss, noch nicht gegeben und deshalb suchten wir noch einen Weg diese Gewichtsabnahmen zu kontrollieren. Als geeignet hiezu erwies sich folgende Arbeitsweise:

An Stelle des Quarzschiffchens kam in das Wägeglas ein gleich schwerer Glaskörper, der nun ganz unabhängig von der Substanz das Gewicht des Wägeglases allein angab, so dass ein Abnehmen desselben sofort konstatiert werden konnte. Nach jeder Wägung des Schiffchens wurde das Gewicht des Wägeglases mit dem Glaskörper festgestellt.

Auf diese Weise dehnt sich eine einzelne Analyse allerdings ziemlich lange aus (im Durchschnitt etwa 15 Wägungen) doch gab sie dann auch ein verlässliches Resultat, was allein anzustreben war.

Der Gang einer Vakuumanalyse .

Eine Vakuumanalyse gestaltete sich folgendermassen: Zu dem Schiffchen wurde ein gleich schwerer Glaskörper hergestellt und dieser in das Wägeglas gelegt, dessen Schliffe mit dem Vakuumfett eingefettet waren. Das Einschieben des Wägeglases in die Vakuumapparatur geschah nun in der Weise, dass zuerst der Stopfen mit Hilfe eines Glasstabes auf einem Platinblech in den Vorstoss Fig.3 eingeschoben und durch entsprechende Drehung in die seitliche Ausbuchtung des Vorstosses gebracht wurde. Die grossen Schliffe des Wägeglases und des Stopfens waren nur in der Mitte gefettet worden, so dass die beiden Ränder in einer Breite von 2-3 mm von Fett frei blieben . Auf ähnliche Weise wurde mittels des Platinbleches auch das Wägeglas in den Vorstoss geschoben, wobei die beiden ring-

förmigen Wulste hier eine Berührung des Schliffes mit der seitlichen Wand verhinderten.

Die Kappe wurde nun auf den Vorstoss aufgesetzt und zunächst mit der Wasserstrahl- und später mit der Quecksilberstrahlpumpe bei geschlossenem Kaliumrohr evakiert. In etwa 15 - 20 Minuten war der Druck auf 0,1 mm gesunken und das Kaliumrohr wurde durch entsprechende Stellung der Hähne eingeschaltet. Sobald das Manometer einen Druck von 1.10^{-4} mm anzeigte, war die Gewähr dafür gegeben, dass sich keine wägbare Menge Luft mehr im Wägeglas befand und nun wurde mittels des magnetischen Hammers das Wägeglas zurückgeschoben, der Stopfen vorgerollt und mit dem Hammer solange auf den Schliff gedrückt bis dieser durchsichtig wurde und somit dicht schloss; dazu war ein ziemlicher Kraftaufwand notwendig, weil das Fett sehr zäh war und der Magnet musste deshalb auch mit 10 Ampère gespeist werden.

War das Wägeglas auf diese Weise geschlossen, so wurde nochmals der Druck kontrolliert, die Pumpen abgestellt und nach dem Absperren der Hähne des Kaliumrohres Luft in die Apparatur herein gelassen.

Das Gegengewicht wurde nun ebenfalls evakuiert, zunächst noch leer und dann durch Austarieren mit dem anderen Wägeglas die nötige Glasmenge unter Berücksichtigung des Auftriebes des Glases in Luft ausgerechnet und ausgewogen um schliesslich in das Wägeglas eingeführt zu werden. Zunächst wurde das Wägeglas mit dem Gegenkörper luftleer gewogen, dann dieser durch das Quarzschiffchen ersetzt und nach nochmaligem Evakuieren das Gewicht des Wägeglases bestimmt. Nunmehr konnte eine richtige Analyse beginnen. Zu diesem Zwecke wurde das Quarzschiffchen wieder in sein gewöhnliches Wägeglas gebracht und zunächst leer gewogen, dann Silbernitrat eingefüllt, in oben beschriebener Weise geschmolzen und nunmehr in Luft gewogen.

Darauf erfolgte die Wägung des Nitrates im Vakuum: Das Schiffchen mit geschmolzenem Silbernitrat wurde in das Vakuumwägeglas eingeführt und dieses in der Vakuumapparatur - wie es Fig. 5 darstellt - 3 Stunden lang evakuiert. Durch solche Behandlung musste alle eventuell adsorbierte Luft abgepumpt werden. Nach dem Schliessen des Wägeglases und Wägen des Silbernitrats im Vakuum wurde zunächst wieder der Glaskörper gewogen um das Gewicht des Wägeglases zu kontrollieren. Nach jeder Oeffnung des Wägeglases musste dieses sofort wieder evakuiert werden, da es sich zeigte, dass bei längerem (einen Tag) Stehen an der Luft eine kleine Gewichtszunahme (0,1 mg) des offenen Wägeglases, vielleicht infolge Aenderung des Fettes erfolgte.

Nachdem wir uns durch Wiederholen dieser Operationen von der Konstanz des Gewichtes des Silbernitrats überzeugt hatten , erfolgte wieder die Ueberführung des Schiffchens in die Apparatur zur Umwandlung ; die Reduktion mit Wasserstoff und die Wägung in Luft geschahen in der üblichen Weise.

Das in Luft gewogene Silber wurde genau so wie Silbernitrat im evakuierten Wägeglas gewogen. Der Uebersichtlichkeit halber geben wir hier einen kurzen Auszug einer solchen Vakuumanalyse wieder .

Die Zahlen in der ersten Reihe geben die Gewichte in die schon alle Korrekturen für Gewichte, Schwingungen und Volumdifferenz der Wägegläser eingerechnet sind.

Die zweite Reihe gibt die Zahlen, die direkt zur Berechnung verwendet werden durch Kombination der zugehörigen Luft -und Vakuumwerte für Silbernitrat und Silber:

Glaskörper		0,00072	
Schiffchen i. Luft		0,00186	
Schiffchen i. Vak.		0,00203	
Glaskörper		0,00068	
Silbernitrat i. Luft:		12,48235	
	Gegengew.	- 0,00186	
		12,48049	
	Vac.Korr.	+ 156	12,48205
Silbernitrat i.Vak.:		12,48584	
	Auftrieb d.Gew.	- 170	
		12,48414	
	Gegengew.	- 201	12,48213
Glaskörper		0,00067	
Silbernitrat i. Vak.		12,48579	
	Auftrieb d.Gew.	- 168	
		12,48411	
	Gegengew.	- 201	12,48210
Glaskörper		0,00069	
Silber i. Luft 1.)		7,92827	
	Gegengew.	- 186	
		7,92641	
	Vak.Korr.	- 22	7,92619
Glaskörper		0,00069	
Silber i.Vak.		7,92932	
	Auftrieb d.Gew.	- 106	
		7,92826	
	Gegengew.	- 202	7,92624
Glaskörper		0,00069	
Silber i. Luft 2.)		7,92829	
	Schiff.	- 186	
		7,92643	
	Auftrieb d.Gew.	- 22	7,92621

Die zur Atomgewichtsbestimmung verwendeten Werte.

Gew.des	$AgNO_3$	Ag	$AgNO_3$:Ag
1.Luft	12,48205	7,92620	1,57478
1.Vakuum	12,48212	7,92624	1,57478

Das Gewicht des Glaskörpers zeigt eine vollkommen Befriedigende Konstanz, womit die Gewichtskonstanz für das Wägeglas erwiesen war.

Die 4 ausgeführten Analysen geben bei Wägung in Luft folgende Resulatate:

Verhältnis von $AgNO_3$: Ag

in Luft gewogen u.r. Vak. korrigiert.

Nr	$AgNO_3$	Ag	$AgNO_3$:Ag	Atomgew.f Ag N=14,008
11	11,38824	7,23156	1,57480	107,878
12	17,18614	10,91325	1,57480	107,878
13	12,48205	7,92620	1,57478	107,881
14	13,96264	8,86633	1,57479	107,879
	55,01907	34,93734	1,57479	107,879 ± 0,001

Die Analysen ergaben als Mittelwert für das Atomgewicht von Silber 107,879 mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von ± 0,001 und einer maximalen Abweichung der Einzelresultate von nur 0,3 in 10.000 .

Insgesamt ergaben 55,01907 g Silbernitrat bei der Reduktion 34,93734 g Silber, woraus sich das Verhältnis von $AgNO_3$:Ag zu 1,57479 und das Atomgewicht von Silber zu 107,879 errechnet.

Bei Ausführung der Wägung im Vakuum gaben dieselben Analysen folgende Werte:

Verhältnis von $AgNO_3$: Ag

im Vakuum gewogen.

Nr.	$AgNO_3$	Ag	$AgNO_3$:Ag	Atomgew. Ag N=14,008
11a	11,38833	7,23158	1,57481	107,877
12a	17,18609	10,91327	1,57479	107,880
13a	12,48212	7,92624	1,57478	107,880
14a	13,96267	8,86635	1,57479	107,879
	55,01921	34,93744	1,57479	107,879 ± 0,001

Die Zahlen ergeben einen Mittelwert für das Atomgewicht von Silber von 107,879 mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von ± 0,001 und einer maximalen Abweichung der Einzelbestimmungen von 0,3 in 10.000 .

Aus 55,01921 Silbernitrat entstanden durch Reduktion 34,93744 g Silber woraus sich für das Verhältnis $AgNO_3$: Ag 1,57479 und für das Atomgewicht von Silber 107,879 berechnen.

Die Wägungen des Silbers und Silbernitrats im Vakuum geben fast durchwegs Werte,die um einige Hundertstelmilligramm höher sind als die in Luft ausgeführten Wägungen. Diese Gewichtszunahmen wären vielleicht so zu erklären,dass die Zahlen für die Volumkorrekturen, die auf den Dichten basieren, nicht vollkommen stimmen, was durch Differenzen im spezifischen Gewicht bedingt sein könnte.

Die Verhältnisse von $AgNO_3$: Ag, wie sie sich aus den Wägungen für sich und im Vakuum ergeben, sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Nr.	i. Luft	i. Vakuum
11	1,57480	1,57481
12	1,57480	1,57479
13	1,57478	1,57478
14	1,57479	1,57479
Mittel	1,574792	1,574792

Diese Uebereinstimmung von „ Luft - " und „ Vakuum -" Werten lässt wohl den Schluss zu, dass keine merkliche Adsorption von Gasen bei Silber und Silbernitrat stattfindet und somit eine Wägung in Luft keine Fehler durch Gasadsorption entstehen lässt .

D i e R e s u l t a t e .

Die Zusammenfassung aller 14 Analysen gibt für das Atomgewicht des Silbers einen Wert von 107,8793 mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von ± 0,0013 .

Insgesamt ergaben 182,92871 g Silbernitrat bei der Reduktion 107,26868 g Silber ; daraus errechnet sich das Verhältnis von $AgNO_3$: Ag zu 1,374790 und das Atomgewicht von Silber zu 107,879 unter der Voraussetzung von N = 14,008 . Sollte sich jedoch der von Burt u. Usher +) gefundene Wert für Stickstoff = 14,009 bestätigen, so würde das Atomgewicht von Silber einen Wert von 107,881 erhalten.

Die Arbeit ergibt somit ein Endresultat, das sehr gut übereinstimmt mit Zahlen die Moles ++) und Zintl u. Monnaen +++) gefunden. Jedenfalls kann das Atomgewicht von Silber nicht weit entfernt von 107,880 liegen .

Der von Richards verteidigte niedrige Wert für Silber von 107,872 würde auf Grund des Verhältnisses $AgNO_3$: Ag einen Wert von 14,007 für Stickstoff ergeben, der wenig wahrscheinlich erscheint.

+) Proc. Roy. Soc. A 85, 82

++) Ph. Ch. 115/61

+++) anorg. Chem. 136 225

Zusammenfassung.

1.) Das Verhältnis $AgNO_3$: Ag wurde auf einem neuen Weg durch Reduktion des Nitrats mit Wasserstoff exakt bestimmt.

2.) Es wurde eine neue Methode ausgearbeitet, Silber und Silbernitrat auf 0,03 mg genau im Vakuum zu wägen.

3.) Die Bestimmung des Verhältnisses $AgNO_3$: Ag ergab unter der Voraussetzung von Stickstoff = 14,008 für Silber ein Atomgewicht von

107,879 .

L e b e n s l a u f .

Ich, Paul T h i l o, bin am 24. Juli 1901 in Wesel geboren. Meine Jugend verbrachte ich in St. Pölten, wo mein Vater Direktor der Ersten Österreichischen Glanzstoff-Fabrik ist. Dort besuchte ich die Schulen und absolvierte das humanistische Gymnasium .

Im Oktober 1920 immatrikulierte ich mich an der Universität München , um mich dem Studium der Chemie zuzuwenden , und arbeitete im dortigen Staatslaboratorium . Meine beiden Verbandsexamina legte ich vor Herrn Geheimrat R. Willstätter ab, um alsdann im Februar 1925 meine Dissertation im Atomgewichtslaboratorium des Herrn Prof. Dr. Otto Hönigschmid zu beginnen, welche ich im Juli 1926 beendete.